

ELECTROCHROMIC DISPLAY ELEMENT

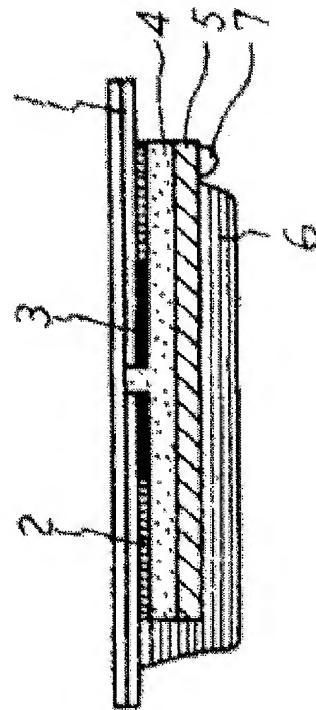
Patent number: JP59116623
Publication date: 1984-07-05
Inventor: KAKIUCHI KOUJI; IWASA KOUJI
Applicant: SEIKO INSTR & ELECTRONICS
Classification:
- **international:** C09K9/00; G02F1/15; G09F9/30; C09K9/00; G02F1/01;
G09F9/30; (IPC1-7): C09K9/00; G02F1/17; G09F9/00
- **europen:** G02F1/15W2
Application number: JP19820228190 19821223
Priority number(s): JP19820228190 19821223

[Report a data error here](#)

Abstract of JP59116623

PURPOSE: To enhance treatability of an electrolyte, etc. by using as the electrolyte a solid obtained by mixing an electrolytic soln., a polymerizable monomer soluble in this soln., and a divinyl compd. and polymerizing them.

CONSTITUTION: A solidified electrolyte is prepared by mixing (A) an aq. soln. or propylene carbonate soln., or the like of an electrolyte, (B) a polymerizable monomer soluble in this soln., such as acrylamide or methyl acrylate, and (C) a divinyl compd., such as methylene-bis(acrylamide) or divinylbenzene, and polymerizing them. An intended electrochromic display element is obtained by successively laminating on a glass substrate 1 an insulating layer 2, an electrochromic film 3, said solid electrolytic film 4, and further, an opposite electrode 5, etc.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
⑯ 公開特許公報 (A) 昭59—116623

⑯ Int. Cl.³
G 02 F 1/17
C 09 K 9/00
G 09 F 9/00

識別記号 庁内整理番号
B 7267—2H
6755—4H
6731—5C

⑯ 公開 昭和59年(1984)7月5日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯ エレクトロクロミック表示素子

⑯ 発明者 岩佐浩二

東京都江東区亀戸 6 丁目31番 1

⑯ 特 願 昭57—228190

号株式会社第二精工舎内

⑯ 出 願 昭57(1982)12月23日

⑯ 出願人 セイコー電子工業株式会社

⑯ 発明者 垣内宏司

東京都江東区亀戸 6 丁目31番 1

号株式会社第二精工舎内

⑯ 代理人 弁理士 最上務

明細書

1. 発明の名称 エレクトロクロミック
表示素子

(4) 特許請求の範囲(1)において、電解質溶液が
アセトニトリル溶液で、単量体が酢酸ビニル、ジ
ビニル化合物がアジピン酸ジビニルであることを
特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも2つの電極と電解質を有するエ
レクトロクロミック表示素子において、該電解質
が電解質溶液と電解質溶液に溶解する高分子の単
量体とジビニル化合物とを混合した溶液を重合、
固形化して形成されていることを特徴とするエレ
クトロクロミック表示素子。

(2) 特許請求の範囲(1)において、電解質溶液が
水溶液で単量体がアクリルアミド、ジビニル化合物
がメチレンビスアクリルアミドであることを特
徴とするエレクトロクロミック表示素子。

(3) 特許請求の範囲(1)において、電解質溶液が
炭酸プロピレン溶液で、単量体がアクリル酸メチ
ル、ジビニル化合物がジビニルベンゼンであるこ
とを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、エレクトロクロミック素子の電解質
に関するものである。

エレクトロクロミック表示は、その鮮やかな視
覚によって優れた表示方法と考えられているが、
従来、電解液を用いるため、いくつかの欠点があ
つた。本発明は、これらの欠点を除去するため、
電解液を固型化することを目的とし、そのための
仕方法を提示するものである。

今まで、溶液を固型化するためには、溶解性高
分子を架橋させたものに、液を吸わせて固型化す
るということが多かつた。しかし、このようにし
た場合には、高分子が液を吸収して著しく膨張す
るため、一度パネルにつけてもすぐハガレてしま
うということがあつた。そのため、電解質をパタ

ーニングすることが難しかつた。本発明は、この問題を解決するために、高分子化した後に液を吸収させてなく、単量体を電解液に溶かした浴液をつくり、これを高分子化することによつて電解液にしようとするものである。

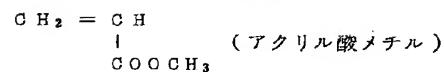
今までの方法では、例えは高分子が自重の2倍の量の液を吸収するとしても、体積は3倍程度大きくなり、ハガレが生じていた。しかし本発明によれば、自重の5倍量の液を含んでいるような高分子でも、ハガレることなく、かつ表面は乾いた状態にかなり近いものとすることが可能で、取り扱いやすいと考えられる。それでは、以下実施例に沿つて具体的に本発明の説明をする。

実施例1.

W O₃ エレクトロクロミック膜によく使われる浴媒である炭酸プロピレンを固型化してみる。一般的には、1モル過塩素酸リチウムの電解液の形で使うので、本実施例においても、この条件で固型化してみる。アクリル酸メチルの高分子化合物は、炭酸プロピレンに溶解する。

液の重量がアクリル酸メチルの5倍の量であるようなものについて導電度を測定したところ、244 Ω・cmという値になつた。電解液の状態では、約300Ω・cmなので、同じか、若干低い値をしている。この結果から分かるように、上記のようにして構成した電解質の導電度は、液のそれと比べても全く遜色がない。これをさらに確かめるため、液と高分子単量体の混合比を変えた場合に、導電度がどのように変化するかを測定した。この場合、架橋剤を固形化しうる範囲内で変化させても、導電度はほとんど変化しないことを、前もつて確認した。結局、導電度は、電解液量に対して第2図のように変化し、液と単量体が重量比で4:1になると、ほぼ導電度は一定の値を示し、これは液よりも若干低目となるのである。

しかも、上記のような膨潤高分子の構成法は、通常のそれに比べて、次のような著しい特徴を有している。即ち、通常の方法は、まず架橋した高分子を合成し、これに液を吸収させる。ところがこの方法では、高分子の表面は、濡れてい



そこで炭酸プロピレンの1モル過塩素酸リチウム溶液にアクリル酸メチル溶液を加える。しかしこれだけでは、重合させても高分子の溶けた粘稠な液ができるだけで、固型化できないので、これに架橋剤となるジビニル化合物を混合する。ここでは、ジビニル化合物としてジビニルベンゼンを使う。さらに重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを用いる。

アクリル酸メチル1に対して、アゾビスイソブチロニトリルを0.005の重量分率、重合温度50°C、重合時間1時間で重合させ、このとき、電解液量と架橋剤量を変化させて、生成したゲルの状態を調べた。その結果が第1図である。これからすぐわかるように、架橋剤であるジビニルベンゼンの含量は、電解液量によつて固型化するのに必要な量が異なり、多すぎても少なすぎてもいけない。

ここでは、電解液量の量も多いもの、つまり、

て、その上に何かを接着したりできるような状態ではない。一方、本発明の方法で作つた膨潤高分子では、表面はそれに比べてかなり乾いた状態にある。もちろん、一般的の固体のような乾燥した状態にはないが、それでも表面に何らかの物をつけられるような状態にある。特に、液の量が単量体の3倍以上になると、表面は粘着性が強くなり、ガラス板や指に、附着するようになる。このような特徴は、表示セルを構成するときに非常に有利なものになる。例えは、電解質を固型化して全固体セルを作るときに、表示電極、電解質、対向電極というように積み上げて作ることが考えられる。このとき、電解質が前記のように粘着状態にあれば、表示電極にも、対向電極にも附着して、固定される。ところが、濡れた電解質では固定化されないため、非常に扱いにくい。さらに著しいことには、粘着質であれば、その上にレジストを印刷してバーニングすることが可能であるが、濡れていては、そのようにすることは非常に難しいのである。

さて、以上のような基礎的な測定をしたところで、この電解質をエレクトロクロミック表示素子に組み込んでみた。表示電極は Ag^+ を用いた。

用いた表示装置の断面図を第3図に示す。

この表示装置は、次のように作る。まず透明導電膜のついたガラス基板1を作り、この透明導電膜をバーニングしたのち、絶縁膜2をつけてバーニングする。その後、酸化タンクステン3をメタルマスクを用いて蒸着バーニングする。この上に、前記の固型化電解質のフィルム4を貼り付ける。このフィルムは、型を作つてこの中に電解液と高分子単量体を混ぜた液を入れ、これに加温(50°C, 1時間)で重合固化したもの。型からとり出したものを用いる。このとき用いた液は、電解液と単量体が4:1の重量比で混合したものである。さて、このフィルムの上に、対極5を印刷する。対極は、アセチレンプラックを高分子溶液中に分散させたものを塗り附けて後、溶媒を蒸発・乾燥させて作る。このとき対極と電解質の接触を充分にするために、電解質と同じ高分子を用いた。ところがこの場合には、固型化することができなかつた。ジビニルベンゼンと酢酸ビニルの混合比を変えてやると、まずジビニルベンゼンの比率の極端に少ない領域(酢酸ビニルの重量の2%以下程度の重量)では、重合しても固型化せず、粘稠な液になるだけであつた。またジビニルベンゼンの多い領域(酢酸ビニルの重量の10%以上程度の重量)では、ジビニルベンゼンだけが重合してしまつて、液と相分離を起こす。その中間の領域では、重合しにくくなる。そして温度を上げたり、開始剤量を増したりして、無理に重合しても、やはり粘稠な液ができるだけで、固型化させることはできなかつた。これから分かることに、架橋剤と単量体の重合反応性が適切なものでないと、固型化させることはできないのである。

実施例2

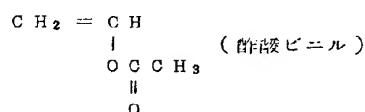
本実施例では、電気化学系においてよく使われる溶媒である、アセトニトリルを固型化する。単量体として、酢酸ビニル、架橋剤としてアジビ

子を、同じ溶媒に溶かしたもの用いる。つまりこの場合には、アクリル酸メチルのポリマーを炭酸プロピレンに溶解させた液に、アセチレンプラックを分散させて塗附・乾燥させた。その上からエポキシ樹脂でコート6をする。この時、対極の一部をコートしないで露出させ、ここから対極のリード7を取る。

さらにこの表示装置の表示パターンは、第4図に示したようなものである。そして対極と表示極の間に±1Vの電圧をかけて着・消色を行なつた。そのときの応答は、0.5secで、液の場合と同じであつた。

〔参考例〕

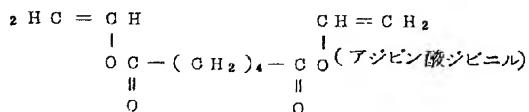
実施例1では、炭酸プロピレンを同型化するのに、アクリル酸メチルを用いたが、これとよく似た酢酸ビニルを用いて固型化することを試みた。



実施例1と同様に、架橋剤としてジビニルベン

ゼンを用いた。ところがこの場合には、固型化することができなかつた。ジビニルベンゼンと酢酸ビニルの混合比を変えてやると、まずジビニルベンゼンの比率の極端に少ない領域(酢酸ビニルの重量の2%以下程度の重量)では、重合しても固型化せず、粘稠な液になるだけであつた。またジビニルベンゼンの多い領域(酢酸ビニルの重量の10%以上程度の重量)では、ジビニルベンゼンだけが重合してしまつて、液と相分離を起こす。その中間の領域では、重合しにくくなる。そして温度を上げたり、開始剤量を増したりして、無理に重合しても、やはり粘稠な液ができるだけで、固型化させることはできなかつた。これから分かることに、架橋剤と単量体の重合反応性が適切なものでないと、固型化させることはできないのである。

実施例2



さて、アセトニトリルの0.1M過塩素酸リチウムの溶液を作り、これに酢酸ビニル・アジピン酸ジビニル・アゾビスイソブチロニトリルを混ぜて重合固型化する。この場合にも、開始剤は重合状態にほとんど影響せず、架橋剤と電解液量によつて固型化するかどうかが決まる。

液と架橋剤量の値を変えたときに、70°C, 2hrの重合条件で、重合がどのように起こるかを調べたものが第1表である。これを実施例1と比べると、架橋剤量が多く必要であることがわかるのである。これは、酢酸ビニルがアセトニトリルによく溶解するため、架橋度を上げなければゲル化できないことを示していると思われる。

第 1 表

	0.01	0.02	0.03	架橋剤重量 (単量体 を1)
1	ゲル化	ゲル化	ゲル化	
2	非ゲル化	非ゲル化	ゲル化	
3	非ゲル化	非ゲル化	ゲル化	

第1表で得られたゲルについて、その導電率を測定したところ、100～200 $\Omega \cdot \text{cm}$ であつた。0.1 M 過塩素酸リチウム、アセトニトリル浴液の導電率は 82 $\Omega \cdot \text{cm}$ 程度であるので、若干抵抗は多くなつているが、ほぼ同じ程度の値が得られてゐる。

さて、第1表のうち、液量が単量体の3倍で架橋剤が5%の固型化ゲルを、実施例1と同様の表示素子に組み込んでみた。この時も、表示膜は酸化タンクステンを用いた。その結果、やはり固型化した表示セルを組むことができ、その応答は0.5 secであつた。

液量と架橋剤量を変化させて、重合状態を調べたところ、第2表のようになつた。

これからわかるように、架橋剂量は前の2つの実施例に比べて少ない。

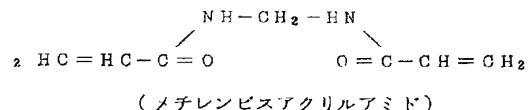
この水溶液ゲルを、液量が5で架橋剤量0.0005について、実施例1と同じような表示粒子に組み込む。今度は、表示膜として酸化タンクステンではなく、ブルシャンブルーを用いたことにした。ブルシャンブルー薄膜は、フェリシアン化カリウムと塩化第二鉄の混合溶液中で電解還元することにより透明導電膜上に電着させた。

この表示パネルに±1.0 Vの電圧をかけて着色を行なつたところ、1 secの応答が得られた。この値は液を用いた場合と同じで、電解質を固型化したことによる応答の遅延は見られなかつた。

さらに、このアクリルアミドゲル電解質は、粘着性があり、一度表示膜上に附着すると、すぐハガレるというようなことはなく、強制的にハギ取らない限りは膜に附着したままであつた。この性質は、実施例2においても当然に見られることで

实施例 3.

本実施例では、水溶液をゲル化するため、水溶性高分子であるポリアクリルアミドを用いることにし、架橋剤としては、メチレンビスアクリルアミドを用いた。



1 M 塩化カリウム溶液にアクリルアミドとメチレンビスアクリルアミド、及び開始剤として過硫酸カリウムを溶解させる。これを 50℃ に加温すると緩めてすみやかに重合して、30 分程度で固化化する。このアクリルアミドゲルについても、

第 2 表

液重量(単量体を1) ←架橋剤重量(単量体を1)

	0.0001	0.0005	0.001
5	ゲル化	ゲル化	ゲル化
7	非ゲル化	ゲル化	ゲル化
10	非ゲル化	非ゲル化	非ゲル化

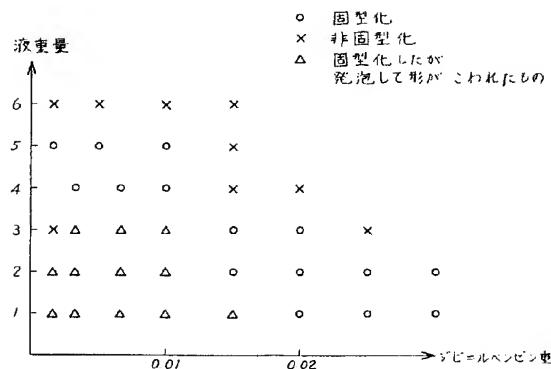
あつた。

以上、実施例を挙げて具体的に説明したように本発明によれば、固型化したエレクトロクロミック素子ができるだけでなく、その応答は液に比しても遜色がなく、かつ粘着性のため取り扱いやすい電解質とすることができるのである。

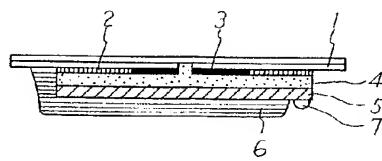
4. 凸面の簡単な説明

第1図は、炭酸プロピレンをアクリル酸メチルジビニルベンゼン系で固型化したときのゲル化の状態を、液量とジビニルベンゼン量を変えて調べたもの。第2図は、液量を変えたときのゲルの抵抗を示したもの。第3図は、実施例で用いた表示素子の断面図で、1は透明導電膜のついたガラス、2は絶縁膜、3はエレクトロクロミック膜、4は本発明による固型化電解質、5は対極、6はエポキシコート、7は対極のリード引き出し。第4図は、実施例で用いた表示素子の表示パターン。

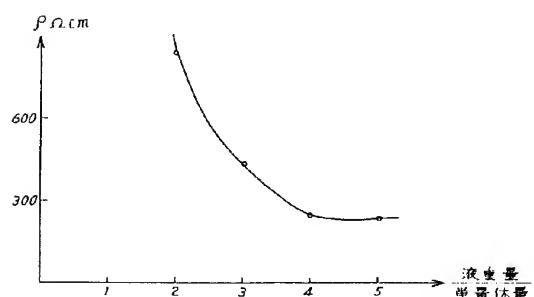
第1図



第3図



第2図



第4図

